# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000185

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR

Number: 0401918

Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





# BREVET D'INVENTION

### **CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

### **COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 0 7 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE SIEGE 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpl.fr





# **BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ**



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

HATIFUT MATICHAL DE LA PROPRIETE 26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



651116	Réservé à l'INPI		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 @ W / OIC
DATE	2 4 FEV. 2004		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
LIEU OO			À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
n° d'enregistremi national attribué date de dépôt atti par l'inpi	PAR L'INPI		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX
	es pour ce dossier		
(facultatif) FB	/BD		E CE
	d'un dépôt par télécopie	N° attribué par	r l'INPI à la télécopie
2 NATURE C	E LA DEMANDE	Cochez l'ine des	4 cases suivantes
Demande o	le brevet	X	Cases suivantes
Demande d	le certificat d'utilité		
Demande d	livisionnaire	一一	
	Demande de brevel initia	, NO	
			Date
Transformati	<i>mande de certificat d'utilité initia.</i> tion d'une demande de	le N°	Date
brevet euro	non a une demande de péen <i>Demande de brevet initial</i>	e Nº	
TITRE DE I	L'INVENTION (200 caractères	e I IV	Date 1 1 1 1
	ON DE PRIORITÉ	Pays ou organisation	,
	TE DU BÉNÉFICE DE	Date	N°
	DÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date	N°
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date	N° res priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
🗓 DEMANDEU	R (Gochez l'une des 2 cases)	X Personne mor	popularitation de la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénominat	tion sociale	INSTITUT FRANCA	rale  Personne physique  AIS DU PETROLE
Prénoms		-	
Forme juridiqu	ue		•
NO OINTE			
N° SIREN		Herman	
Code APE-NAI	F		
	Rue	1 & 4 avenue de Bo	pis Préau
Code APE-NAI	Rue Code postal et ville		
Code APE-NAi Domicile ou siège	Rue	<u> 9  2  8  5  2  </u> RUEIL FRANCE	ois Préau - MALMAISON CEDEX
Code APE-NAI  Domicile  ou  slège  Nationalité	Rue  Code postal et ville  Pays	[9 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 8 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 2] RUEIL FRANCE FRANCAISE	
Code APE-NAI  Domicile  ou  slège  Nationalité  N° de téléphon	Rue  Code postal et ville  Pays  De (facultatif)	<u> 9  2  8  5  2  </u> RUEIL FRANCE	MALMAISON CEDEX
Code APE-NAI  Domicile ou siège  Nationalité N° de téléphon	Rue  Code postal et ville  Pays	19 12 18 15 12   RUEIL FRANCE FRANCAISE 01 47 52 62 72	



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



	Réservé à l'INPI			
REMISE DES PIÈCES 2 4	FEV. 2004			
LIEU 90)	0401918			
N° D'ENREGISTREMENT	0401910			DB 540 @ W / 010801
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L	'INPI			
Vos références po (facultatif)		FB/BD		aran matanasa di kanan kan
MANDATAIRE (sily a lieu).				
Nom		NGUYEN		
Prénom		Jean-Paul .		
Cabinet ou Société				
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau		
Adresse	Code postal et ville	19 12 18 15 12   RUEIL MALMAISON CEDEX		
	Pays	FRANCE		
N° de télépho	ne (facultatif)			
Nº de télécop	ie (facultatif)			
Adresse électi	ronique (facultatif)		and a state of the second sections and the state of the state of the second sections and the second sections are second sections and the second sections are second sections as the second section section section sections are second sections as the second section	Anna anna anna aireachta airean aig na ann ann an ann an ann ann ann ann a
INVENTEUR (S)		Les inventeurs s	ont nécessairement des p	orsonnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Oui  Non: Dans	ce cas remplir le formula	aire de Désignation d'inventeur(s)
E RAPPORT D	E'RECHERCHE	Uniquement pou	r une demande de brevet	(y compris division et transformation)
	Établissement immédiat			
	ou établissement différé			
		Uniquement pour	r les personnes physiques e	effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
	nelonné de la redevance (en deux versements)	Oui		
	•	Non		
RÉDUCTION DU TAUX		Uniquement po	ur les personnes physique	<b>9</b> 5
DES REDEV		Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la		
		décision d'admission à l'assistance gratuile ou indiquer sa référence) : AG		
				-
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR				VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DU MANDATAIRE				OU DE L'INPI
(Nom et qualité du signataire)			\ ~~\	<b>.</b>
Jean-Paul NGUYEN Directeur Adjoint - Propriété Industrie		1 H		L. MARIELLO
		elle V '	\ ~ \	
			\ \ \	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention concerne un procédé de fabrication de biocarburants à partir de triglycérides conduisant à un mélange de monoesters d'acides gras et de dérivés solubles du glycérol, à savoir des éthers de glycérol.

On désigne par "biocarburants" des carburants ou des constituants pour carburants constitués de (ou comprenant) un ou plusieurs produits, notamment des produits oxygénés, ayant une origine naturelle. On désigne plus particulièrement par "Biodiesel" un carburant ou un constituant de carburant pour moteurs Diesel constitué de (ou comprenant) au moins un ester alkylique d'acide gras d'origine naturelle, tel qu'un mélange d'esters méthyliques d'huile végétale (colza, tournesol, etc.)

5

10

15

20

25

30

Le développement massif prévisible du Biodiesel va entraîner la production d'une quantité de glycérol équivalente à environ 10 % en masse du Biodiesel produit. A titre d'exemple, l'augmentation de la production de Biodiesel de 1 million de tonnes/an en Europe entraînerait une production associée d'environ 100 000 t/an de glycérol soit environ 50 % du marché du glycérol en Europe. Les secteurs d'applications connus pour le glycérol ne suffisant pas à absorber de telles quantités, il est opportun de rechercher de nouvelles applications pour utiliser cette surproduction. Compte tenu des quantités de glycérol prévisibles, il ne peut s'agir que de produits à forts tonnages.

Une des solutions à ce problème consiste à utiliser le glycérol comme base pour carburant. Le glycérol étant intrinsèquement insoluble dans les hydrocarbures, il est nécessaire de le convertir en un(des) produit(s) soluble(s) dans un(des) carburant(s).

Parmi les voies connues pour obtenir des composés solubles dans les hydrocarbures, on peut citer la transformation du glycérol en éthers, notamment en un mélange de mono-, di- et tri-tertiobutyl éthers. Cette opération s'effectue par réaction du glycérol avec de l'isobutène généralement en présence d'un catalyseur acide selon diverses procédures bien connues de l'homme du métier (voir par exemple le brevet US-A-1 968 033). On sait préparer de la sorte des compositions solubles dans les hydrocarbures (voir par exemple les brevets US-A-2 841 479, US-A-2 184 956, US-A-5 476 971 et US-A-5 731 476)

Dans ce cas, la chimie invoquée impose de disposer de glycérol répondant à certaines exigences en terme de qualité et de pureté. Il est impératif que le

5

10

15

20

25

30

35

glycérol soit neutre, qu'il ne contienne aucun sel ou composé minéral ou métallique et que sa teneur en eau soit très faible.

Or le glycérol brut obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne répond pas à ces exigences. En effet, les procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel font appel à des catalyseurs homogènes généralement basiques, par exemple la soude, la potasse, les alcoolates de sodium ou de potassium, tels que le méthylate de sodium. Ces catalyseurs, après réaction de transestérification du triglycéride en ester méthylique par le méthanol par exemple, se retrouvent à la fois dans l'ester, généralement sous forme de savons/carboxylates métalliques, par exemple de sodium, et aussi dans le glycérol co-produit sous la forme d'alcoolate par exemple de sodium ou de potassium. Dans tous les cas, lorsque la réaction de transestérification est catalysée par un catalyseur homogène, le glycérol obtenu contient du catalyseur ou le plus souvent un composé issu du catalyseur, par exemple du glycérate de sodium ou de potassium. Dans de nombreux cas, le glycérol contient également de l'eau dans des proportions pouvant aller de quelques % à par exemple 35 % selon le procédé utilisé.

Le glycérol brut ainsi obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne peut pas être directement utilisé pour être chimiquement modifié par une oléfine telle que l'isobutène pour conduire à des mélanges d'éthers, car cette réaction exige un glycérol neutre donc exempt d'alcoolate. De plus, la présence d'eau est défavorable au bon déroulement de cette réaction.

Ainsi, dans le brevet US-A-6 015 440, il est précisé par exemple que le glycérol issu d'une unité de fabrication de Biodiesel fonctionnant par catalyse homogène devait être neutralisé au moyen de résines cationiques fortes préalablement à l'étape d'éthérification par de l'isobutène.

Si le glycérol contenant du catalyseur ou des composés issus du catalyseur est neutralisé par un acide tel par exemple que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le glycérol neutre contiendra des sels tels par exemple que des chlorures de sodium ou de potassium ou des sulfates de sodium ou de potassium. Dans ce cas, un traitement pour les éliminer devra être intercalé entre cette étape et l'étape ultime d'incorporation du dérivé éther de glycérol dans le carburant. Ce traitement consiste généralement en une distillation du produit préparé, qui est coûteuse en investissement et en énergie.

Il existe un moyen d'obtenir du glycérol neutre et exempt de sel ou d'eau. Il consiste à utiliser un catalyseur hétérogène, selon le procédé décrit par exemple dans le brevet FR-B-2 752 242.

Ainsi, l'invention fournit un procédé de fabrication d'une composition utilisable comme carburant ou comme constituant de carburant à partir d'au moins un triglycéride formé entre au moins un acide gras et le glycérol, ledit procédé comprenant :

5

10

15

20

25

30

- au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits; et
- une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone.

Deux types de catalyse sont envisageables pour réaliser la transestérification d'une huile végétale en esters méthyliques (ou éthyliques) à partir de catalyseurs hétérogènes : une catalyse en réacteur batch ou une catalyse en continu en utilisant le principe du lit fixe.

Si l'on choisit par exemple de travailler en continu en lit fixe, on peut utiliser avantageusement comme catalyseur un aluminate de zinc de type spinelle répondant à la formule ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x ZnO, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x et y étant compris chacun entre 0 et 2) ou tout autre catalyseur solide fonctionnant en mode hétérogène.

A titre d'exemple, le catalyseur peut se présenter sous la forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 3 mm et est conditionné dans un tube permettant de fonctionner en lit fixe. Le diamètre du réacteur doit être adapté à la production horaire voulue, le tout pouvant être chauffé et résister à la pression. Avec ce type de catalyseur, on peut opérer par exemple de la manière suivante, en une ou plusieurs étapes. On illustre le cas de la préparation des esters méthyliques.

On introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C et de préférence entre 190 et 210 °C, à des pressions de fonctionnement comprises entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/

heure) de 0,3/1 à 3/1 et de préférence de 0,4/1 à 2/1, et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1. En sortie de ce réacteur, une élimination partielle du méthanol en excès est obtenue par détente, ce qui permet d'éliminer le glycérol formé par simple décantation statique. La conversion en esters méthyliques obtenue est comprise par exemple entre 85 et 97 %.

5

10

15

20

25

30

On peut si on le désire poursuivre la réaction dans un second réacteur. La deuxième étape de catalyse est alors réalisée dans les mêmes plages de conditions opératoires que celles décrites précédemment, ce qui permet d'atteindre une conversion élevée en esters méthyliques, par exemple de 97,5 à 99,5 %. Ces derniers répondant ainsi aux spécifications demandées aux esters carburants. En sortie de ce second réacteur, l'excès de méthanol est totalement éliminé par distillation et une deuxième fraction de glycérol est obtenue par décantation. Elle est mélangée au glycérol de première étape et ce mélange est traité dans un appareil à distiller pour être totalement débarrassé du méthanol.

On peut encore poursuivre cette opération à une température de 100 à 200 °C, de préférence de 1410 à 160 °C et à une pression de la pression atmosphérique à 5 mm Hg, de préférence de 15 à 5 mmHg, de manière à éliminer les composés de la famille des éthers méthyliques de glycérol présents jusqu'à une teneur inférieure à par exemple 0,6 % poids.

Si l'on ne dépasse pas 210 °C lors de l'étape (ou des étapes) de catalyse, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et un glycérol incolore.

Dans ce cas, le catalyseur ne se retrouve ni dans l'ester ni dans le glycérol. Aucune opération de neutralisation ni de lavage n'est requise pour éliminer le catalyseur ou un composé issu du catalyseur. Le glycérol ainsi obtenu présente une pureté au moins égale à 98 %. Il ne contient pas de métaux, pas de sels de neutralisation et sa concentration en eau est limitée par celles des produits de départ utilisés lors de la fabrication du Biodiesel, c'est-à-dire l'huile et le monoalcool.

Le glycérol obtenu peut être utilisé directement dans une réaction d'éthérification avec de l'isobutène en présence d'un catalyseur acide selon une technologie bien connue de l'homme du métier, et ce sans traitement préalable de ce glycérol. Cette réaction est décrite par exemple dans le brevet US-A-1 968 033.

A noter qu'au cours de l'éthérification, on peut faire évoluer la composition du mélange obtenu, soit en modifiant le rapport glycérol/oléfine (par exemple isobutène), soit en jouant sur le temps de séjour du mélange sur le catalyseur.

Le dérivé du glycérol soluble dans les hydrocarbures ainsi obtenu (l'éther de glycérol) pourra être incorporé dans un carburant de type gazole, Biodiesel ou essence.

5

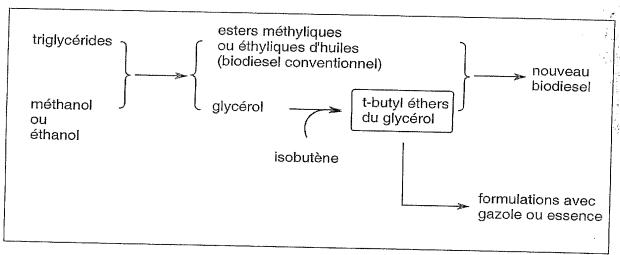
10

15

20

Ainsi, les éthers de glycérol peuvent être introduits dans les carburants diesel à une concentration telle qu'ils sont solubles dans lesdits carburants. On utilise alors selon les cas des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume. La concentration des éthers de glycérol dans les essences peut aller par exemple jusqu'à 50 % en volume.

Sur l'exemple dans lequel le dérivé du glycérol est un mélange de tertiobutyl éthers de glycérol, le procédé de l'invention peut être représenté par le schéma suivant :



Le nouveau Biodiesel ainsi obtenu peut, pour sa part, être utilisé pur ou en mélange dans du gazole et le mélange de tertiobutyl éthers de glycérol obtenu peut être incorporé dans un gazole seul ou dans un gazole contenant déjà du Biodiesel ou encore dans un carburant de type essence.

Si par exemple la totalité du glycérol obtenu par transestérification d'une huile de colza par le méthanol est éthérifié par de l'isobutène pour obtenir un mélange de mono-, di- et tri-tertiobutyl éthers dont la composition moyenne est équivalente à un di tertiobutyl éther et si la totalité de ce mélange d'éthers est incorporé à la totalité de l'ester méthylique de l'huile de colza obtenu, on obtient un

nouveau Biodiesel dont la composition est proche de 82 % en masse d'ester méthylique de l'huile de colza et 18 % en masse d'un mélange de tertiobutyl éthers de glycérol. Ce nouveau Biodiesel peut être utilisé tel quel dans un moteur diesel ou en mélange en toutes proportions avec du gazole et ou un ester carburant Biodiesel conventionnel. Dans ce schéma, la totalité du triglycéride initial est utilisée comme carburant.

Les éthers de glycérol obtenus par le procédé de fabrication selon l'invention peuvent encore trouver d'autres applications, par exemple comme solvants, tensioactifs ou co-tensioactifs.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### Exemple 1

5

10

15

20

25

30

Une huile de colza est transestérifiée par du méthanol selon un procédé mettant en œuvre un catalyseur hétérogène tel que celui décrit dans le brevet français FR-B-2 752 242.

Dans un réacteur à lit fixe chauffé à 200 °C et contenant 70 ml d'extrudés constitués d'aluminate de zinc, on introduit en courant ascendant, par l'intermédiaire de pompes doseuses, 35 ml d'huile de colza et 40 ml de méthanol absolu par heure. La pression dans l'appareillage est maintenue entre 5 et 6 MPa. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé de façon à ce que la majorité du glycérol formé soit éliminée par décantation.

La fraction surnageante des esters fabriqués contenant environ 94 % en poids d'esters méthyliques est soumise à une seconde étape de catalyse dans des conditions opératoires identiques. Le produit résultant de cette deuxième étape de catalyse est débarrassé totalement de l'excès de méthanol qu'il contient par une étape de distillation. Une deuxième fraction minoritaire de glycérol est obtenue par décantation et est mélangée avec celle obtenue à l'issue de la première étape de catalyse.

Le glycérol est ensuite traité sous vide pour éliminer les traces de méthanol.

Le glycérol obtenu sera utilisé sans traitement complémentaire dans les exemples qui suivent.

### Exemples 2 à 4 : Synthèse de tertiobutyl éthers de glycérol

Du glycérol obtenu selon l'Exemple 1 est introduit sous sa forme brute - c'est-à-dire sans purification ni traitement additionnel - dans un réacteur autoclave équipé d'un système d'agitation est d'un système d'introduction de gaz contenant un catalyseur constitué d'une résine échangeuse d'ion de type acide, la résine Amberlyst 15®. Le milieu est porté sous agitation à une température de 50 °C, puis on introduit dans le réacteur une quantité contrôlée d'isobutène. la température est maintenue entre 50 °C et 90 °C pendant 3 heures. Après retour à la température ambiante, l'excès d'isobutène est chassé, le catalyseur est séparé par filtration et les éventuels composés volatils susceptibles d'être présents sont éliminés par évaporation. On obtient un liquide incolore, qui est un mélange de tertiobutyl éthers de glycérol.

Tableau 1

\* 44

	Réaction d'éthérification		Produits obtenus			
			Composition moyenne			Solubilité
	Isobutène/ glycérol	Amberlyst 15/ glycérol	mono- t-Bu éthers	di- t-Bu éthers	tri- t-Bu éthers	du mélange biodiesel/éthers 80/20
Ex.	(moles/mole)	(g/kg)	(%)	(%)	(%)	- 44
2	2,05	5	39	50	8	oui
3	2,5	5	26	59	14	oui
4	2,8	5	20	63	16	oui

### Exemple 5

5

10

15

20

Dans un réacteur à lit fixe contenant 50 ml de résine Amberlyst 15® lavée et séchée, on introduit du glycérol obtenu selon l'Exemple 1 et de l'isobutène dans un rapport molaire 1/2,8 en maintenant un débit assurant un temps de séjour de 30 minutes à une température de 80 °C et sous une pression de 1 MPa.

A la sortie du réacteur, le cas échéant, on élimine par détente l'excès d'isobutène et, après évaporation d'éventuels oligomères de l'isobutène, on obtient un produit dont la composition est analogue à celle du mélange obtenu dans l'Exemple 4 (voir Tableau 1 ci-dessus).

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fabrication d'une composition utilisable comme carburant ou comme constituant de carburant à partir d'au moins un triglycéride formé entre au moins un acide gras et le glycérol, caractérisé en ce qu'il comprend :
- au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits; et
  - une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone.
  - 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en réacteur batch.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en continu en lit fixe.
  - 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un aluminate de zinc de type spinelle répondant à la formule ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x ZnO, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x et y étant compris chacun entre 0 et 2.
- 20 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que

25

30

- l'on introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C à une pression de fonctionnement comprise entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure) de 0,3/1 à 3/1 et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1;
- en sortie de ce réacteur, on effectue une détente de manière à éliminer au moins partiellement le méthanol en excès et le glycérol formé est éliminé par simple décantation statique;
- la conversion en esters méthyliques obtenue est comprise entre 85 et 97 %.
- 6. Procédé selon la revendication 3 à 5 caractérisé en ce que l'on poursuit la réaction dans une seconde étape de catalyse réalisée dans les mêmes

conditions opératoires que dans la première étape de catalyse, de manière à atteindre une conversion en esters méthyliques de 97,5 à 99,5 %.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'étape d'éthérification est réalisée entre le glycérol issu de l'étape de transestérification et de l'isobutène, en présence d'un catalyseur acide et ce, sans traitement préalable du glycérol.

5

15

- 8. Utilisation comme carburant ou comme constituant de carburant de l'éther de glycérol obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
- 9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit carburant est
  10 de type gazole, Biodiesel ou essence.
  - 10. Utilisation d'une composition obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7 comme solvant, tensioactif ou co-tensioactif.
  - 11. Utilisation comme carburant ou comme constituant de carburant de l'ester ou du mélange d'esters méthylique(s) et/ou éthylique(s) d'acide(s) gras obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
  - 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit carburant est de type gazole ou Biodiesel.



# **BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ** 

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



#### **DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie :

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../.1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

eieb	none : 55 (1) 55 C	04 53 04 Telecopie : 33 (1) 42 94 86	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 113 @ W / 2706			
Vos références pour ce dossier (facultatif)			FB/BD			
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			04 61918			
TIT	rre de l'invi	ENTION (200 caractères ou esp	paces maximum)			
PI FA	ROCÉDÉ DE AMILLES DE	EFABRICATION DE BIOC EBIOCARBURANTS : M	CARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN DEUX ONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ÉTHERS SOLUBLES DU GLYCÉROL			
LE	(S) DEMANDE	EUR(S) :				
		ANCAIS DU PETROLE				
		EN TANT QU'INVENTEUR(S	s) :			
	Nom		HILLION			
er said	Prénoms		Gérard			
	Adresse	Rue	10 place du Cassan			
		Code postal et ville	[9 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 0] HERBLAY			
	Société d'app	partenance (facultatif)				
2	Nom		DELFORT			
	n /		Bruno			
	Adresse	Rue	15 rue Broca			
		Code postal et ville	[7 5 0 0 5] PARIS			
	The second residence is not the second residence in the second residen	partenance (facultatif)				
	Nom		DURAND			
Prénoms			Isabelle			
	Adresse	Rue	70 rue Cramail			
		Code postal et ville	[9   2   5   0   0 ] RUEIL MALMAISON			
Société d'appartenance (facultatif)		artenance (facultatif)				
	S'il y a plus d	le trois inventeurs, utilisez plu	sieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.			
	DATE ET SIG DU (DES) DE OU DU MANI	EMANDEUR(S)				

Jean-Paul NGUYEN Directeur Adjoint -Direction Propriété Industrielle

(Nom et qualité du signataire)

Le 23 février 2004

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

The state of the s



.